

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 751 173 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
02.01.1997 Patentblatt 1997/01

(51) Int. Cl.⁶: **C08J 9/08**
// C08L83:04

(21) Anmeldenummer: **96109680.7**

(22) Anmeldetag: **17.06.1996**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE DE ES FR GB IT NL

(30) Priorität: **28.06.1995 DE 19523469**

(71) Anmelder: **BAYER AG**
51368 Leverkusen (DE)

(72) Erfinder:
• **Berger, Armin, Dipl.-Ing.**
40764 Langenfeld (DE)
• **Wrobel, Dieter, Dr.**
51375 Leverkusen (DE)

(54) **Geschlossenporige Siliconschäume, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung**

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft geschlossenporige, elastische Siliconschäume, erhältlich durch die Umsetzung von additionsvernetzenden Siliconkautschukmischungen mit feinteiligen Alkalihydrogencarbonaten oder Ammoniumcarbonaten bzw. Kombinationen mit Polycarbonsäuren sowie deren Salzen, ein Verfahren zur Herstellung und deren Verwendung.

EP 0 751 173 A1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft geschlossenporige, elastische Siliconschäume, erhältlich durch die Umsetzung von additionsvernetzenden Siliconkautschukmischungen mit feinteiligen Alkalihydrogencarbonaten oder Ammoniumcarbonaten bzw. Kombinationen mit Polycarbonsäuren sowie deren Salzen, ein Verfahren zur Herstellung und deren Verwendung.

Der Einsatz von Natriumhydrogencarbonat zum Aufschäumen von Kautschuken ist bekannt. Durch die schnelle Diffusion des hierbei entstehenden Kohlendioxids erhält man jedoch in der Regel offenzelligen Schäumen mit einer groben Schaumstruktur (mit Luntern). Die Herstellung von geschlossenzelligen Schäumen ist nach Literaturangaben, wie z.B. Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, John Wiley & Sons 1985, Volume 2, S. 439, extrem schwierig.

Weiterhin ist bekannt, daß Natriumhydrogencarbonat als intumeszierende Substanz (Brandlöschsubstanz) in Siliconkautschuken eingesetzt wird (DE-A 3 713 267). Hierbei entsteht erst im Brandfall ein wärmedämmender Schaum. In US 3 634 136 wird durch einen Zusatz von hohen Mengen Natriumhydrogencarbonat in Siliconkautschuk, der unterhalb der Zersetzungstemperatur von Natriumhydrogencarbonat vulkanisiert wird, d.h. nicht aufschäumt, eine erhöhte Flammwidrigkeit bewirkt.

Siliconschäume werden daher unter Verwendung von organischen Treibmitteln, wie z.B. Azodicarbonamid, Azobisisobutyronitril oder Wasserstoff abspaltenden Siloxanen, hergestellt. Nachteile dieser Massen sind die Toxizität der Spaltprodukte der organischen Treibmittel bzw. die Gefahr von Explosionen durch den entstehenden Wasserstoff.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war daher die Bereitstellung von geschlossenzelligen Siliconmassen, die mit einem unbedenklichen Treibmittel aufgeschäumt werden können.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß diese Aufgabe durch die Umsetzung von additionsvernetzenden Siliconmassen, mit feinteiligem Alkalihydrogen- oder Ammoniumcarbonat enthaltendem Treibmittel bestimmter Korngröße bei erhöhter Temperatur gelöst werden kann.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher geschlossenporige Siliconschäume, erhältlich durch die Umsetzung einer Mischung aus

a) 100 Teilen mindestens eines vinylgruppenhaltigen linearen oder verzweigten Organopolysiloxans mit mindestens 2, vorzugsweise 3 Vinylgruppen mit einer Viskosität von 0,1 bis 1000 Pas,

b) 3 bis 200, bevorzugt 5 bis 50 Teile mindestens eines, gegebenenfalls oberflächlich modifizierten Füllstoffs

c) 0,5 bis 10, bevorzugt 1 bis 8 Teilen Hydrogensilo-

xan mit mindestens 3 SiH-Funktionen pro Molekül,

d) 0,01 bis 10, bevorzugt 0,01 bis 1 ppm Platin in Form eines Platinkatalysators,

e) 0,01 bis 5, bevorzugt 0,03 bis 3 Teilen eines Inhibitors und

f) 0,5 bis 10 Teilen feinteiligem Alkalihydrogen- oder Ammoniumcarbonat enthaltendes Treibmittel mit einer mittleren Korngröße unter 40 µm,

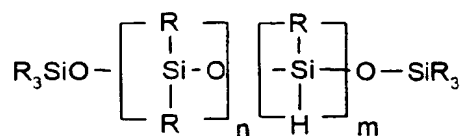
die bei Temperaturen oberhalb 140 °C aufgeschäumt und vulkanisiert werden.

Bei den vinylgruppenhaltigen Organopolysiloxanen (a) handelt es sich um vorzugsweise lineare oder verzweigte Organopolysiloxane mit mindestens 2 Vinylgruppen, deren Viskosität bei 20°C im Bereich von 0,1 bis 1000 Pas liegen kann. Besonders bevorzugt sind dabei vinylendgestoppte Polydimethylsiloxane mit einer Viskosität von 0,2 bis 150 Pas, gegebenenfalls in Mischung mit Polydimethylsiloxanen, die seitenständige Vinylgruppen enthalten.

Als Füllstoffe (b) sind beispielsweise Extenderfüllstoffe, wie z.B. Quarz- und Cristobalitmehl, sowie gefällte oder pyrogene Kieselsäuren, deren Oberfläche vorzugsweise vor oder während des Mischprozesses mit an sich bekannten Substanzen, wie z.B. Silazanen mit und ohne Zusatz von Wasser, behandelt werden.

Komponente b) ist dabei vorzugsweise feinteilige, pyrogene oder gefällte Kieselsäure, die gegebenenfalls mit Hexamethyldisilazan und/oder Tetramethyldivinylsilazan oberflächlich modifiziert ist.

Komponente (c) im Sinne der Erfindung sind bekannte Polyorganosiloxane, die an mindestens drei Siliciumatomen Wasserstoffatome tragen, wie z.B. Verbindungen der Formel



mit

R = C₁-C₈-Alkyl, C₆-C₈-Aryl
m ≥ 3 und
m + n = 3 - 1 000.

Bei dem Pt-Katalysator (d) handelt es sich vorzugsweise um Pt-Komplexe, die die Anlagerung von Si-H-Gruppen an Vinylsiloxane katalysieren. Bevorzugt sind daher Pt(O)-Komplexe mit Vinylsiloxanen als Liganden. Es können jedoch auch andere Metallkomplexe, wie z.B. Rh-Verbindungen verwendet werden. Vorzugsweise werden in den Siloxanpolymeren lösliche Pt(O)Komplexe mit Vinylsiloxanliganden eingesetzt.

Als Inhibitoren (e) eignen sich alle Verbindungen, die eine gezielte Reduktion der Vernetzungsgeschwindigkeit ermöglichen, jedoch keine irreversible Schädigung des Katalysators bewirken.

Besonders bevorzugt werden kurzkettige oder zyklische Polydimethylsiloxane mit mehreren benachbarten Vinylgruppen an den Siliciumatomen, wie z.B. Tetramethyldivinylidisiloxan und/oder Tetramethyltetravinylcyclotetrasiloxan.

Komponente (f) (Treibmittel) ist vorzugsweise NaHCO_3 , gegebenenfalls unter Zusatz von Zitronensäure bzw. sauren Zitronensäuresalzen oder anderen Polycarbonsäuren sowie deren Salzen. Die mittlere Korngröße von Komponente f) liegt bevorzugt unter 10 μm .

Die Dosierung des Treibmittels wird nach dem gewünschten Aufschäumgrad gewählt. Vorzugsweise werden 0,5 bis 5 Teile eingesetzt.

Darüber hinaus können weitere Zusätze, wie z.B. Farbpigmente oder Additive zur Erhöhung der Flammwidrigkeit, wie z.B. Ruß oder TiO_2 , eingesetzt werden.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist zudem ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen geschlossenenporigen Siliconschäume, wonach die Komponenten a) bis f) auf einer Unterlage aufgerakelt und in Heißluft bei Temperaturen oberhalb 140°C , vorzugsweise bei 180 bis 220°C , aufgeschäumt und gleichzeitig ausgehärtet werden. Alternativ kann die Mischung auch in einer teilgefüllten Form, z.B. mit einem Spritzgießautomaten, bei den gleichen Temperaturen zu einem Formschaum vulkanisiert werden.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist zudem die Verwendung der erfindungsgemäßen Schäume als textile Flächengebilde oder Drahtgeweben als Polstermaterialien sowie als Wärmedämm- und Brandschutzmaterialien.

Die nachfolgenden Beispiele, in denen alle Teile Gewichtsteile bedeuten, erläutern die Erfindung, ohne dabei jedoch beschränkend zu wirken.

Beispiel 1 (erfindungsgemäß)

In einem Knetter werden 36 Teile vinylendgestopptes Polydimethylsiloxan mit einer Viskosität von 10 Pas (Polymer 1) mit 4 Teilen Hexamethyldisilazan, 0,3 Teilen Tetramethyldivinylidisilazan und 3 Teilen Wasser gemischt und anschließend mit 18 Teilen pyrogener Kieselsäure mit einer BET-Oberfläche von $300 \text{ m}^2/\text{g}$ zu einer homogenen Masse verketet (Einarbeitung des Füllstoffs gemäß DE-OS 2 535 334). Die Mischung wurde zunächst auf 130°C erwärmt und 1,5 Stunden im geschlossenen Knetter gerührt und danach bei 160°C unter Vakuum von Wasser und anderen flüchtigen Bestandteilen befreit. Nach dem Erkalten dieser Basismischung wird die Mischung mit folgenden weiteren Zusätzen vermischt:

88 g dieser Basismischung werden mit 62 g Polymer 1, 2,1 g eines trimethylsilylendgestoppten Polymethylhydrogensiloxans mit durchschnittlich 20

Methylhydrogensiloxeinheiten und 20 Dimethylsiloxeinheiten pro Molekül, 0,043 g Tetramethyltetravinylcyclotetrasiloxan mit einem Gehalt von 105 ppm Pt in Form eines Pt-Komplexes (entspricht 0,03 ppm Pt in der Gesamtformulierung) mit Tetramethyltetravinylcyclotetrasiloxan als Ligand und 2,5 g feinteiliges NaHCO_3 mit einer mittleren Korngröße von $9,7 \mu\text{m}$ vermischt, etwa 6 mm dick auf eine Aluminiumfolie aufgerakelt und 20 Minuten bei 180°C in einem Umlufttrockenschrank aufgeschäumt und vulkanisiert.

Man erhält eine geschlossenzellige Schaumbahn mit einer gleichmäßigen Schaumstruktur, die eine Rohdichte von $0,34 \text{ g/cm}^3$ besitzt.

Der gleiche Versuch mit einer Verschäumungstemperatur von 220°C liefert ebenfalls eine gleichmäßige Schaumstruktur mit einer Rohdichte von $0,3 \text{ g/cm}^3$.

Beispiel 2 (Vergleich)

Wie Beispiel 1 mit NaHCO_3 mit einer mittleren Teilchengröße von $44 \mu\text{m}$.

Man erhält sowohl bei 180 als auch bei 220°C einen Schaum mit sehr ungleichmäßiger Struktur, die große aufgeplatzte Blasen enthält (offenzellig).

Beispiel 3 (erfindungsgemäß)

88 g der Basismischung aus Beispiel 1 werden mit 62 g Polymer 1, 9,1 g eines trimethylsilylendgestoppten Polymethylhydrogensiloxans mit durchschnittlich 20 Methylhydrogensiloxeinheiten und 20 Dimethylsiloxeinheiten pro Molekül, 2,6 g Tetramethyltetravinylcyclotetrasiloxan mit einem Gehalt von 11 ppm Pt in Form eines Pt-Komplexes (entspricht $0,17 \text{ ppm Pt}$ in der Gesamtformulierung) mit Tetramethyltetravinylcyclotetrasiloxan als Ligand und 2,5 g feinteiliges NaHCO_3 mit einer mittleren Korngröße von $9,7 \mu\text{m}$ vermischt, etwa 6 mm dick auf eine Aluminiumfolie aufgerakelt und 20 Minuten bei 180°C in einem Umlufttrockenschrank aufgeschäumt und vulkanisiert.

Man erhält eine geschlossenzellige Schaumbahn mit einer gleichmäßigen Schaumstruktur, die eine Rohdichte von ca. $0,3 \text{ g/cm}^3$ besitzt.

Beispiel 4 (erfindungsgemäß)

Die Mischung aus Beispiel 1 wird in eine Preßplattenform ($11 \text{ mm} \times 16 \text{ mm} \times 6 \text{ mm}$) so eingefüllt, daß sich die Mischung sich in einer Hälfte der Form befindet. Anschließend verschließt man die Form mit einer Deckplatte und vulkanisiert in einer Presse 20 Minuten bei 180°C .

Man erhält einen geformten Schaum mit gleichmäßiger Schaumstruktur mit einer Rohdichte von etwa $0,6 \text{ g/cm}^3$.

Patentansprüche

1. Geschlossenporige Siliconschäume, erhältlich

durch die Umsetzung einer Mischung aus

- a) 100 Teilen mindestens eines vinylgruppenhaltigen linearen oder verzweigten Organopolysiloxans mit mindestens 2 Vinylgruppen mit einer Viskosität von 0,1 bis 1000 Pas, 5
- b) 3 bis 200 Teile mindestens eines, gegebenenfalls oberflächlich modifizierten Füllstoffs, 10
- c) 0,5 bis 10 Teilen Hydrogensiloxan mit mindestens 3 SiH-Funktionen pro Molekül,
- d) 0,01 bis 10 ppm Platin in Form eines Platin-katalysators, 15
- e) 0,01 bis 5 Teilen eines Inhibitors und
- f) 0,5 bis 10 Teilen feinteiligem Alkalihydrogen- oder Ammoniumcarbonat enthaltendes Treibmittel mit einer mittleren Korngröße unter 40 µm, 20

die bei Temperaturen oberhalb 140°C aufgeschäumt und vulkanisiert werden. 25

2. Geschlossenporige Siliconschäume nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Komponente a) ein vinylendgestopptes Polydimethylsiloxan mit a) einer Viskosität von 0,5 bis 150 Pas, gegebenenfalls in Mischung mit Polydimethylsiloxanen, die seitenständige Vinylgruppen enthalten, ist. 30
3. Geschlossenporige Siliconschäume nach einem der Ansprüche 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß Komponente b) feinteilige, pyrogene oder gefällte Kieselsäure, die gegebenenfalls mit Hexamethyldisilazan/Tetramethyldivinylsilazan oberflächlich modifiziert sein kann, ist. 35
4. Geschlossenporige Siliconschäume nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß Komponente d) mindestens ein Pt(0)-Komplex mit Vinylsiloxanen als Liganden ist. 40
5. Geschlossenporige Siliconschäume nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Inhibitor e) Tetramethyldivinylsiloxan und/oder Tetramethyltetravinylcyclotetrasiloxan ist. 45
6. Geschlossenporige Siliconschäume nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Treibmittel f) Natriumhydrogencarbonat ist. 50
7. Geschlossenporige Siliconschäume nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Treibmittel f) Natriumhydrogencarbonat in Kombination mit Polycarbonsäuren sowie deren Salze ist. 55

8. Geschlossenporige Siliconschäume nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die mittlere Korngröße des Treibmittels unter 10 µm liegt.

9. Verfahren zur Herstellung von geschlossenporigen Siliconschäumen, dadurch gekennzeichnet, daß Mischungen nach Anspruch 1 aus den Komponenten a) bis f) auf einer Unterlage ausgerakelt und bei Temperaturen oberhalb 140°C aufgeschäumt und gleichzeitig ausgehärtet werden.

10. Verwendung der Siliconschäumen nach Anspruch 1 als textile Flächengebilde, Polstermaterial, Wärmedämm- und Brandschutzmaterial.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 96 10 9680

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
Y	EP-A-0 235 052 (RHONE-POULENC CHIMIE) * Ansprüche 1,10 * * Seite 2, Zeile 12-20 * * Seite 5, Zeile 25-28 * * Seite 6, Zeile 14-25 * * Seite 10, Zeile 15-33 * * Seite 11, Zeile 17-35 * * Seite 12 - Seite 17 * ---	1-7,9,10	C08J9/08 //C08L83:04
Y	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 119, no. 22, 29.November 1993 Columbus, Ohio, US; abstract no. 227710, XP002015556 * Zusammenfassung * & JP-A-05 156 061 (SHINETSU POLYMER CO.) ---	1-7,9,10	
A	DATABASE WPI Week 7417 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 74-31638V XP002015557 & JP-B-74 012 896 (SHIN-ETSU CHEM IND CO LTD) * Zusammenfassung * ---	1,10	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6) C08J
A	EP-A-0 149 191 (GENERAL ELECTRIC COMPANY) * Ansprüche 1-3 * * Seite 17, Zeile 25 - Seite 18, Zeile 23 * ---	1	
A	DATABASE WPI Week 8310 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 83-23771K XP002015558 & JP-A-58 015 539 (SUMITOMO ELEC IND KK) * Zusammenfassung * ---	1,8	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 10.Oktober 1996	Prüfer Hallemesch, A
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument ----- & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 01.92 (P04 C03)



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 96 10 9680

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
A	DATABASE WPI Week 7824 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 78-43136A XP002015559 & JP-A-53 050 251 (HITACHI KK) * Zusammenfassung * ---	1,8	
A	DATABASE WPI Week 8017 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 80-29910C XP002015560 & JP-A-55 034 261 (OTSUKA KAGAKU YAKUHIIN) * Zusammenfassung * ---	1,8	
A	DATABASE WPI Week 9407 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 94-054011 XP002015561 & JP-A-06 009 813 (TOKUYAMA SEKISHI KOGYO KK) * Zusammenfassung * ---	1,8	
A	DATABASE WPI Week 9517 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 95-126293 XP002015562 & JP-A-07 048 557 (EIWA KASEI KOGYO KK) * Zusammenfassung * -----	1	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 10. Oktober 1996	Prüfer Hallemesch, A
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 01.82 (P04C03)